

Crosslinking components for cathodically depositable paint binders

Patent Number: ☐ US5264

Publication date: 1993-11-23

Inventor(s): HOENIG HELMUT (AT); MATZER HERBERT (AT); PAMPOUCHIDIS GEORG (AT); PAAR WILLIBALD (AT)

Applicant(s):: VIANOVA KUNSTHARZ AG (AT)

Requested Patent: ☐ EP0476514, B1

Application Number: US19910787313 19910917

Priority Number(s): AT19900001875 19900917

IPC Classification: C08F283/01 ; C08F283/02 ; C08F283/04

EC Classification: C08G18/64F5, C08G18/80B9F, C08G18/80H, C08G18/80H4, C08G18/81K3B4, C08G71/00, C09D5/44K4

Equivalents: AT187590, ☐ AT394729B, BR9103907, CA2051274, DE59106131D, ES2076433T, ☐ JP4234465, KR163958

Abstract

Crosslinking components for cationic paint binders which are reaction products of hydroxyl-functional carbamate compounds with half-blocked diisocyanates are described. The carbamate compounds are reaction products of cyclic organic carbonates with aliphatic monoamines and/or diamines and/or triamines and/or tetraamines and/or alkanolamines, all such amines having primary and/or secondary amino groups. The crosslinking components produced according to the invention, in combination with resin components carrying hydroxyl groups and/or primary or secondary amino groups, preferably with those based on epoxide/amine adducts or containing similar molecular units, give binders which can be baked at temperatures of 140 DEG C. and higher.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **91115412.8**

51 Int. Cl.⁵: **C08G 18/80, C08G 18/64, C08G 59/40, C09D 5/44**

22 Anmeldetag: **12.09.91**

30 Priorität: **17.09.90 AT 1875/90**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.03.92 Patentblatt 92/13

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

71 Anmelder: **Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft**

A-8402 Werndorf(AT)

72 Erfinder: **Hönlg, Helmut, Dr. Seebachergasse 10**

A-8010 Graz(AT)

Erfinder: **Matzer, Herbert**

Grossgrabenweg 21

A-8010 Graz(AT)

Erfinder: **Pampouchidis, Georg, Dr.**

Obere Teichstrasse 31

A-8010 Graz(AT)

Erfinder: **Paar, Willibald, Dr.**

Schanzelgasse 19

A-8010 Graz(AT)

54 **Verfahren zur Herstellung von Vernetzungskomponenten für kathodisch abscheidbare Lackbindemittel.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vernetzungskomponenten für kationische Lackbindemittel, wobei diese Vernetzungskomponenten Umsetzungsprodukte von hydroxylfunktionellen Carbamatverbindungen, welche in bekannter Weise durch Reaktion von cyclischen organischen Carbonaten mit primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisenden aliphatischen Monoaminen und/oder Diaminen und/oder Triaminen und/oder Tetraaminen und/oder Alkanolaminen erhalten wurden, mit halbblockierten Diisocyanaten sind.

Die erfindungsgemäß hergestellten Vernetzungskomponenten ergeben in Kombination mit Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen tragenden Harzkomponenten, vorzugsweise mit solchen auf Basis von Epoxid-Amin-Addukte oder ähnliche Molekülbausteine aufweisenden Produkten, Bindemittel, welche bereits bei Temperaturen ab 140 °C eingebrannt werden können.

EP 0 476 514 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vernetzungskomponenten für kationische Lackbindemittel, wobei diese Vernetzungskomponenten Umsetzungsprodukte von hydroxylfunktionellen Carbamatverbindungen mit halbblockierten Diisocyanaten sind.

Kationische Lackbindemittel auf verschiedener Basis werden in ihrer protonisierten, wasserverdünnbaren Form insbesondere im Elektrottauchlackverfahren (K-ETL-Verfahren) für korrosionsfeste Grundierungen oder dekorative Einschichtlackierungen eingesetzt.

Bei kationischen Bindemitteln stellt jedoch die für andere Lacksysteme übliche Vernetzung durch Aminoharze oder Phenolharze aufgrund des basischen Charakters des applizierten Films keine optimale Lösung dar.

In der US-PS 2,995,531 wird daher ein Verfahren vorgeschlagen, verkappte Polyisocyanate, welche bei der Einbrenntemperatur entkappen, zur Vernetzung heranzuziehen. Diese Methode wird gemäß DE-PS 20 57 799 auch für die durch das K-ETL-Verfahren applizierten Lackfilme eingesetzt. In einer großen Anzahl von Veröffentlichungen werden derartige Vernetzungskomponenten für K-ETL-Bindemittel in vielfältiger Weise modifiziert.

Die EP-A2-149 156 beschreibt Vernetzungskomponenten auf der Basis von Carbamaten aus polyprimären Aminen und organischen Carbonaten, die Urethanverknüpfungen ohne Verwendung von Isocyanatverbindungen erlauben.

Bei allen nach diesem Stand der Technik hergestellten Vernetzungskomponenten ist jedoch eine Erniedrigung der Einbrenntemperatur nur bei Einsatz relativ großer Mengen an Schwermetall-Katalysatoren, wie Zinn- oder Bleisalzen, möglich.

Es wurde nun gefunden, daß die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden können, wenn man als Vernetzungskomponente Umsetzungsprodukte von hydroxylfunktionellen Carbamatverbindungen mit halbblockierten Diisocyanaten einsetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Vernetzungskomponenten für Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisende kationische Lackbindemittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man mindestens 50 %, vorzugsweise 60 bis 100 %, der isocyanatreaktiven Gruppen von hydroxylfunktionellen Carbamatverbindungen, wie sie in bekannter Weise durch Reaktion von cyclischen organischen Carbonaten, vorzugsweise von Ethylencarbonat und/oder von Propylencarbonat, mit aliphatischen, primäre und/oder sekundäre und gegebenenfalls tertiäre, reaktionsinerte Aminogruppen aufweisenden Monoaminen und/oder Diaminen und/oder Triaminen und/oder Tetraaminen und/oder Alkanolaminen erhalten werden, mit durch Monohydroxylverbindungen halbblockierten Diisocyanaten, deren Entblockungstemperatur unter 180 °C liegt, umsetzt.

Die Erfindung betrifft weiters die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Vernetzungskomponenten in Kombination mit Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisenden und nach Protonierung wasserverdünnbaren kationischen Basisharzen als Bindemittel für wasserverdünnbare Lacke, insbesondere für kathodisch abscheidbare Elektrottauchlacke.

Die erfindungsgemäß hergestellten Vernetzungskomponenten ergeben in Kombination mit Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen tragenden kationischen Harzkomponenten, vorzugsweise mit Epoxid-Amin-Addukte oder ähnliche Molekülbausteine aufweisenden Produkten, Bindemittel, welche bereits bei Temperaturen ab 140 °C eingebrannt werden können. Die dabei erhaltenen Filme zeigen eine hervorragende Korrosionsfestigkeit auf nichtvorbehandelten oder vorbehandelten Substraten.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hydroxylfunktionellen Carbamatverbindungen werden in bekannter Weise durch Reaktion von cyclischen organischen Carbonaten, insbesondere von Alkylencarbonaten, wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, mit aliphatischen, primäre und/oder sekundäre und gegebenenfalls tertiäre, reaktionsinerte Aminogruppen aufweisenden Monoaminen und/oder Diaminen und/oder Triaminen und/oder Tetraaminen und/oder Alkanolaminen erhalten.

Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren können auch hydroxylfunktionelle Carbamatverbindungen verwendet werden, die als Ausgangsprodukte sekundäre Aminoverbindungen enthalten, welche durch Reaktion von 1 Mol aliphatischen, primäre Aminogruppen aufweisenden Diaminen mit 2 Mol Monoepoxidverbindungen oder von 2 Mol aliphatischen, eine primäre Aminogruppe aufweisenden Monoaminen und/oder von aliphatischen, eine primäre und eine tertiäre reaktionsinerte Aminogruppe aufweisenden Diaminen mit 1 Mol Diepoxidverbindungen erhalten wurden.

Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Amine eingesetzt werden.

Die Synthese der Carbamatverbindungen erfolgt in bekannter Weise bei 60 bis 120 °C bis zu einer Aminzahl von unter 10 mg KOH/g.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Vernetzungskomponenten erfolgt durch Reaktion der isocyanatreaktiven Hydroxylgruppen und der gegebenenfalls vorliegenden sekundären Aminogruppen der Carbamatverbindungen mit halbblockierten Diisocyanatverbindungen bei 60 bis 120 °C, gegebenenfalls in Gegen-

wart von Katalysatoren, wie Triethylamin oder Dibutylzinndilaurat.

Von den vorhandenen isocyanatreaktiven Gruppen werden mindestens 50 %, vorzugsweise 60 bis 100 %, mit den halbblockierten Diisocyanaten umgesetzt.

Die halbblockierten Diisocyanate werden in bekannter Weise durch Reaktion äquimolarer Mengen eines Diisocyanates mit einer Monohydroxylverbindung erhalten.

Es können die bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Diisocyanate eingesetzt werden. Als Vertreter dieser Verbindungen seien Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Toluylendiisocyanat oder das Xylylendiisocyanat erwähnt. Bevorzugt werden Diisocyanate verwendet, deren Isocyanatgruppen eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen, wie Toluyl- oder Isophorondiisocyanat.

Die durch Monohydroxylverbindungen halbblockierten Diisocyanate sollen eine für die Praxis geeignete Entblockungstemperatur von unter 180 °C besitzen.

Geeignete monohydroxylfunktionelle Verbindungen für die Blockierung der Isocyanatgruppe sind aliphatische Alkohole oder Glykolether, wie 2-Ethylhexanol oder Ethylenglykolmonoethylether, oder ungesättigte Alkohole, wie Hydroxyethylacrylat. Es können auch substituierte Phenole, wie Methylphenol und homologe Verbindungen, oder Kombinationen verschiedener Blockierungsmittel verwendet werden. Als besonders bevorzugte Monohydroxylverbindungen werden Ketoxime eingesetzt, wodurch die Einbrenntemperatur auch bei nichtkatalysierten Bindemittelsystemen bis auf 140 °C gesenkt werden kann.

Die Herstellung der Lacke unter Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Vernetzungskomponente erfolgt in bekannter Weise durch Mischen mit der Basisharzkomponente bei mäßig erhöhter Temperatur. Die erfindungsgemäß hergestellten Vernetzungskomponenten werden dabei in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtbindemittel eingesetzt. Die Formulierung der Lacke, ihre Pigmentierung, Herstellung und Verarbeitung, insbesondere nach dem kathodischen Elektrotauchlackierverfahren, ist dem Fachmann bekannt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken. Alle Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf Gewichtseinheiten.

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen für die eingesetzten Rohstoffe verwendet:

(a) Aminoverbindungen

PA	n-Pentylamin
DOLA	Diethanolamin
AEPD	2-Aminoethylpropan-1,3-diol
AEAA	Aminoethylethanolamin
HMDA	1,6-Hexamethylen-diamin
DETA	Diethylentriamin
DA I	Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Polyoxyalkylen-diamin (Molgew. ca. 400) mit 2 Mol 2-Ethylhexylglycidylether
DA II	Umsetzungsprodukt aus 1 Mol eines Diepoxidharzes auf Basis Polypropylenglykol (Molgew. ca. 640) mit 2 Mol 3-Diethylamino-1-propylamin

(b) Cyclische Carbonate

EC	Ethylencarbonat
PC	Propylencarbonat

(c) Diisocyanatverbindungen

IC 1	Hexamethylen-diisocyanat
IC 2	Toluylendiisocyanat 2,4
IC 3	Isophorondiisocyanat
IC 4	Xylylendiisocyanat

(d) Hydroxylfunktionelle Blockierungsmittel

HV 1	Ethylenglykolmonobutylether
HV 2	2-Ethylhexanol
HV 3	Methylethylketoxim
HV 4	2-Hydroxypropylacrylat

(e) Organische Lösungsmittel

DGDME	Diethylenglykoldimethylether
MIBK	Methylisobutylketon
X	Xylol

(f) Katalysatoren

TEA	Triethylamin
-----	--------------

DBTL Dibutylzinndilaurat
DMBA Dimethylbenzylamin

Die Menge und die Art der Ausgangsstoffe für die Herstellung der Vernetzungskomponenten, sowie die Reaktionsbedingungen, kann den folgenden Tabellen 1 bis 3 entnommen werden.

5 Für die Prüfung der Vernetzungskomponenten gemäß Beispiel 1 - 8 in kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlacken wurden folgende Basisharze hergestellt:

(BH 1): In einem mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionsgefäß werden 1000 g eines Epoxidharzes (Basis Bisphenol A; Epoxidäquivalentgewicht ca. 500) in 512 g Ethylenglykolmonoethylether bei 60 bis 70 °C gelöst. Anschließend werden 37 g Diethylamin und 158 g Diethanolamin zugegeben und der Ansatz 3 Stunden bei 100 °C reagiert. (Hydroxylzahl = 375 mg KOH/g). Der resultierende Festkörpergehalt beträgt 70 %.

(BH 2): Zu einer Lösung von 1000 g eines Epoxidharzes (Basis Bisphenol A; Epoxidäquivalentgewicht ca. 500) in 551 g Methoxypropanol werden bei 70 °C 168 g Isononansäure, 53 g Diethanolamin und 33 g Diethylaminopropylamin zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 95 bis 100 °C so lange gehalten, bis eine Säurezahl von unter 3 mg KOH/g erreicht ist (Hydroxylzahl = 270 mg KOH/g). Der resultierende Festkörpergehalt beträgt 69,5 %.

(BH 3): 500 Tle eines Epoxidharzes (Basis Bisphenol A; Epoxidäquivalentgewicht ca. 500) werden in 214 Tlen Propylenglykolmonomethylether gelöst und bei 110 °C mit 83 Tlen eines Halbesters aus Phthalsäureanhydrid und 2-Ethylhexanol in Gegenwart von 0,5 g Triethylamin als Katalysator bis zu einer Säurezahl von weniger als 3 mg KOH/g reagiert. Dann werden 120 Tle eines NH-funktionellen Oxazolidins aus Aminoethylethanolamin, 2-Ethylhexylacrylat und Formaldehyd, sowie 26 Tle Diethylaminopropylamin zugefügt und der Ansatz bei 80 °C bis zu einem Epoxidwert von praktisch 0 reagiert. Der Ansatz wird mit 200 Tlen Propylenglykolmonomethylether verdünnt und mit 97 Tlen 3 n-Ameisensäure partiell neutralisiert. Der resultierende Festkörpergehalt beträgt 58,8 %.

25 Aus den in Tab. 4 angegebenen Bindemittelmischungen wurden Lacke entsprechend den in dieser Tabelle gemachten Angaben hergestellt und nach Neutralisation mit Ameisensäure und Verdünnen mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörpergehalt von 18 % auf zinkphosphatiertes Stahlblech in bekannter Weise elektrisch abgeschieden. Bei der angegebenen Einbrenntemperatur zeigen beschichtete Bleche mit einer Filmstärke von $23 \pm 2 \mu\text{m}$ eine Salzsprühbeständigkeit nach ASTM-B 117-85 von mehr als 1000 Stunden (Ablösung am Kreuzschnitt unter 2 mm).

Die eingesetzte Farbpaste setzt sich aus 100 Tlen Anreibeharz (fest), 1 Tl Farbruß, 12 Tlen basischem Bleisilikat und 147 Tlen Titandioxid zusammen. Als Anreibeharz wird (BH 3) verwendet.

Als Vergleichsbeispiel (V) wurde ein Urethanvernetzer wie nachfolgend angegeben synthetisiert:

134 Tle Trimethylolpropan werden in 239 Tlen Diethylenglykoldimethylether bei 80 °C mit 821 Tlen eines mit 2-Ethylhexanol halbblockierten Toluylendiisocyanats bis zum vollständigen Verbrauch aller Isocyanatgruppen umgesetzt.

TAB 1: Hydroxyalfunktionelle Carbamatverbindungen (HC)

5

HC	Tle Amin (Mol)		Tle Carbonat (Mol)		Funktionalität Mol OH Mol NH		Reaktions- temperatur °C	MG
1	87 PA	(1,0)	88 EC	(1,0)	1	1	70	175
2	105 DOLA	(1,0)	102 PC	(1,0)	3	0	110	207
3	119 AEPD	(1,0)	102 PC	(1,0)	3	1	80	221
4	103 DETA	(1,0)	264 EC	(3,0)	3	2	60	367
5	772 DA I	(1,0)	204 PC	(2,0)	4	0	120	976
6	900 DA II	(1,0)	204 PC	(2,0)	4	0	120	1104
7	116 HMDA	(1,0)	204 PC	(2,0)	2	2	110	320
8	104 AEAA	(1,0)	204 PC	(2,0)	3	1	110	308

TAB 2: Halbblockierte Diisocyanate (HDI)

30

HDI	Tle Diisocyanat (Mol)		Tle Blockierungsmittel (Mol)		MG
1	168 IC 1	(1,0)	87 HV 3	(1,0)	255
2	174 IC 2	(1,0)	118 HV 1	(1,0)	292
3	174 IC 2	(1,0)	130 HV 4	(1,0)	304
4	222 IC 3	(1,0)	130 HV 2	(1,0)	352
5	188 IC 4	(1,0)	96 HV 3	(1,0)	284

50

55

TAB 3: Beispiele 1 - 10

Herstellung der erfindungsgemäßen Vernetzungskomponenten (HK)

Beispiel HK	Tle HC	Tle HDI (Mol)	Reak- tions- temp.	Anlösung (1)	Kata-(2) lyse
1	175 HC 1	584 HDI 2 (2,0)	70°C	80 X	1,0 TEA
2	207 HC 2	912 HDI 3 (3,0)	75°C	70 DGDME	--
3	976 HC 5	1020 HDI 1 (4,0)	70°C	80 DGDME	1,0 DBTL
4	367 HC 4	1136 HDI 5 (4,0)	80°C	70 MIBK	0,5 DMBA
5	1104 HC 6	1110 HDI 2 (3,8)	65°C	65 DGDME	--
6	221 HC 3	1020 HDI 1 (4,0)	90°C	90 X	0,5 DBTL
7	207 HC 2	1232 HDI 4 (3,5)	80°C	90 MIBK	1,0 TEA
8	221 HC 3	1232 HDI 4 (3,5)	90°C	90 MIBK	1,0 DMBA
9	320 HC 7	584 HDI 2 (2,0)	75°C	80 X	0,5 TEA
10	308 HC 8	912 HDI 3 (3,0)	80°C	80 MIBK	0,5 DMBA

(1) Gew.-% Festharz in Lösungsmittel

(2) Gew.-% / Festharz

TAB 4: Zusammensetzung der Bindemittelkombinationen für die Prüflacke, Zusammensetzung der Prüflacke und Einbrennbedingungen.

	Bindemittelmischung			Lackzusammensetzung		Einbrenn- bedingung
	Basisharz Tle (Festharz)	Härtungs- komponente HK (Festharz)	Bindemit- telmischung (1)	Pigmentpaste entspr. 25 Tlen Fest- harz + 40Tlen Pigment	Neutralisations- mittel (2) gesamt	
5						
10	70 BH 1	30 HK 1	103	83	50	0,5 Sn 150
	75 BH 2	25 HK 2	107	83	40	-- 160
15	70 BH 3	30 HK 3	117	83	35	-- 140
	80 BH 3	20 HK 4	123	83	35	-- 150
	60 BH 2	40 HK 5	110	83	30	0,5 Pb 150
20	80 BH 3	20 HK 6	118	83	35	-- 150
	75 BH 1	25 HK 7	101	83	55	-- 160
	70 BH 3	30 HK 8	114	83	40	0,4 Sn 140
25	70 BH 3	30 HK 9	117	83	40	0,5 Sn 150
	75 BH 2	25 HK 10	104	83	35	0,5 Pb 150
	70 BH 2	30 /V	103	83	60	1,0 Sn 190 (4)
30	(1) Entsprechend 75 Tlen Festharz (2) Millimol Ameisensäure/100 g Festharz (3) % Metall / Festharz Pb = Blei in Form von Bleioctoat Sn = Zinn in Form von Dibutylzinndilaurat					
35	(4) Bei Einbrenntemperaturen unter 170°C keine ausreichende Filmbildung					

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Vernetzungskomponenten für Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisende kationische Lackbindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 50 %, vorzugsweise 60 bis 100 %, der isocyanatreaktiven Gruppen von hydroxylfunktionellen Carbamatverbindungen, wie sie in bekannter Weise durch Reaktion von cyclischen organischen Carbonaten, vorzugsweise von Ethylencarbonat und/oder von Propylencarbonat, mit aliphatischen, primäre und/oder sekundäre und gegebenenfalls tertiäre, reaktionsinerte Aminogruppen aufweisenden Monoaminen und/oder Diaminen und/oder Triaminen und/oder Tetraaminen und/oder Alkanolaminen erhalten werden, mit durch Monohydroxylverbindungen halbblockierten Diisocyanaten, deren Entblockungstemperatur unter 180 °C liegt, umsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydroxylfunktionelle Carbamatverbindung ein Umsetzungsprodukt von Alkylencarbonaten mit sekundären Aminoverbindungen, wie sie durch Reaktion von 1 Mol aliphatischen, primäre Aminogruppen aufweisenden Diaminen mit 2 Mol Monoepoxidverbindungen oder von 2 Mol aliphatischen, eine primäre Aminogruppe aufweisenden Monoaminen und/oder von aliphatischen, eine primäre und eine tertiäre reaktionsinerte Aminogruppe aufweisenden Diaminen mit 1 Mol Diepoxidverbindungen erhalten wurden, einsetzt.
- Verwendung der nach den Ansprüchen 1 und 2 hergestellten Vernetzungskomponenten in Kombination mit Hydroxylgruppen und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisenden und nach Proto-

EP 0 476 514 A1

nierung wasserverdünnbaren kationischen Basisharzen als Bindemittel für wasserverdünnbare Lacke,
insbesondere für kathodisch abscheidbare Elektrottauchlacke.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 5412

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 000 016 (BAYER) * Ansprüche 1,3 *** Seite 4, Zeile 22 - Seite 7, Zeile 21 *** Seite 11, Zeile 1 - Zeile 9 ** - - - -	1	C 08 G 18/80 C 08 G 18/64 C 08 G 59/40 C 09 D 5/44
A	EP-A-0 121 837 (BASF) * Ansprüche 1-7 ** - - - -	1	
D,A	EP-A-0 149 156 (PPG INDUSTRIES) * Ansprüche 1,2,9,13,16 ** - - - - -	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 09 D C 08 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		23 Januar 92	
		Prüfer	
		VAN PUYMBROECK M.A.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

